

特公平8-27402

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月21日

(51) Int. Cl.⁶
G02B 5/128

識別記号

F I

発明の数 4 (全11頁)

(21) 出願番号 特願昭59-71689

(22) 出願日 昭和59年(1984)4月10日

(65) 公開番号 特開昭59-198402

(43) 公開日 昭和59年(1984)11月10日

(31) 優先権主張番号 4 8 3 6 0 4

(32) 優先日 1983年4月11日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

審判番号 平6-8288

(71) 出願人 999999999

ミネソタ マイニング アンド マニユフ
ァクチュアリング コンパニーアメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール
、 3 エム センター (番地なし)

(72) 発明者 テリー・ラルフ・ベイリイ

アメリカ合衆国ミネソタ州セント・ポール
3 エム・センター (番地なし)

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外2名)

審判の合議体

審判長 石井 勝徳

審判官 綿貫 章

審判官 川上 義行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高角度性逆行反射性シートおよびその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一及び第二の透明重合体層と；前記第一層の中に埋められた、変化した直径を有する透明な微小球の単層であって、前記微小球が平均してそれら微小球の直径の半分より少ないがそれら微小球の直径の1/10を越すところまで埋められており、しかも、それら微小球の、前記第一層から突き出した部分の一番端が、実質的に共通の平面内に配列している、前記の変化した直径を有する透明な微小球の単層とを包含しており；そして前記第二の透明重合体層は、前記第一層の、前記微小球で覆われた表面に実質的に完全に接触して積層されており、それによって、前記第二層は、前記微小球の間において前記第一層から突き出した前記微小球と接触しており；前記第二層は、個々の突き出した前記微小球の曲面に従っており；なおかつ、前記第二層は、前記第二層と

2

個々の前記微小球との間の接触領域の大きな部分にわたって一定の厚さを有しており；そして更に、前記第二層の露出した成形表面上に被覆された鏡面反射層を包含している、逆行反射性シート。

【請求項2】 微小球が第一重合体層の面積の75%より少ない部分を覆っている、前記第1項に記載の逆行反射性シート。

【請求項3】 微小球の直径が、それら微小球の平均直径の約50%に等しいかまたはそれ以上の直径範囲で変化している、前記第1項又は第2項に記載の逆行反射性シート。

【請求項4】 第一及び第二の重合体層の少なくとも一方は、その重合体の軟化範囲内で50℃の温度間隔にわたって測定されたダイン/cm²で表わす損失弾性率の減少が1桁より小さい熱可塑性重合体からなる、前記第1項～第

3 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 5】更に、鏡面反射層を覆う一つの重合体層を含んでいる、前記第 1 項～第 4 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 6】重合体層が接着剤からなる、前記第 5 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 7】第一層が、イオノマー、ポリウレタン、エチレン共重合体、及びイソフタル酸とテレフタル酸との混合物に基づくポリエステルから選択された重合体からなる、前記第 1 項～第 6 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 8】第二層が、イオノマー、ポリウレタン、エチレン共重合体、及びイソフタル酸とテレフタル酸との混合物に基づくポリエステルから選択された重合体からなる、前記第 1 項～第 7 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 9】第一及び第二の透明重合体層と；前記第一層の中に埋められた、変化した直径を有する透明な微小球の単層であって、前記微小球が平均してそれら微小球の直径の半分より少ないがそれら微小球の直径の 1/10 を越すところまで埋められており、しかも、それら微小球の前記第 1 層から突き出した部分の一番端が、実質的に共通の平面内に配列しており、前記微小球が第一重合体層の面積の 75% より少ない部分を覆っている、前記の変化した直径を有する透明な微小球の単層とを包含しており；そして前記第二の透明重合体層は、前記第一層の、前記微小球で覆われた表面に実質的に完全に接触して積層されており、それによって、前記第二層は、前記第一層から突き出した前記微小球と接触し、かつ前記第一層の、前記微小球の間の部分とも接触しており；前記第二層は前記微小球の曲面に従っており；なおかつ、前記第二層は、前記第二層と個々の前記微小球との間の接触領域の大きな部分にわたって一定の厚さを有しており；そして更に、前記第二層の露出した成形表面上に被覆された鏡面反射層を包含している、逆行反射性シート。

【請求項 10】微小球の、第一層から突き出した部分の一番端が実質的に共通の平面内に配列している、前記第 9 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 11】微小球の直径が、それら微小球の平均直径の約 50% に等しいかまたはそれ以上の直径範囲で変化している、前記第 9 項又は第 10 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 12】第一及び第二の重合体層の少なくとも一方が、その重合体の軟化範囲内で 50℃の温度間隔にわたって 1 桁より小さい損失弾性率の減少を示す熱可塑性重合体からなる、前記第 9 項～第 11 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 13】第一及び第二の透明重合体層と；前記第一層の中に埋められた透明な微小球の単層であって、前記微小球が平均してそれら微小球の直径の半分より少な

いがそれら微小球の直径の 1/10 を越すところまで埋められており、しかもそれらの微小球の前記第一層から突き出した部分の一番端が、実質的に共通の平面内に配列している、前記の透明な微小球の単層とを包含しており；そして前記第二の透明重合体層は、前記第一層の、前記微小球で覆われた表面に実質的に完全に接触して積層されており、それによって、前記第二層は、前記第一層の、前記微小球の間の部分と接触しており；そして更に、前記第二層の露出した成形表面上に被覆された鏡面反射層を包含しており；しかも、前記微小球は直径が、それら微小球の平均直径の 50% に等しいかまたはそれ以上の直径範囲で変化している、逆行反射性シート。

【請求項 14】微小球の、第一層から突き出した部分の一番端が実質的に共通の平面内に配列している、前記第 13 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 15】微小球が第一重合体層の面積の 75% より少ない部分を覆っている、前記第 13 項または第 14 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 16】第一及び第二の重合体層の少なくとも一方が、その重合体の軟化範囲内で 50℃の温度間隔にわたって 1 桁より小さい損失弾性率の減少を示す熱可塑性重合体からなる、前記第 13 項～第 15 項のいずれか 1 項に記載の逆行反射性シート。

【請求項 17】第一及び第二の透明重合体層を形成し；熱および圧力の下で、前記第一層の中に、変化した直径を有する透明な微小球の単層を、平均してそれら微小球の直径の半分より少ないがそれら微小球の直径の 1/10 を越すところまで、しかも、それら微小球の、前記第一層から突き出した部分の一番端が、実質的に共通の平面内に配列するように、埋め；前記第二の透明重合体層を、前記第一層の、前記微小球で覆われた表面と実質的に完全に接触して積層させて、前記第二層が、前記微小球の、前記第一層から突き出した部分と直接接触し、かつ、突き出した前記微小球の曲面に従い、なおかつ、前記第二層と個々の前記微小球との間の接触領域の大きな部分にわたって一定の厚さを有するようにし；そして、前記第二層の露出した成形表面上に鏡面反射層を被覆することからなる、逆行反射性シートの製造方法。

【請求項 18】第一及び第二の重合体層の少なくとも一方が、その重合体の軟化範囲内で 50℃の温度間隔にわたって 1 桁より小さい損失弾性率の減少を示す熱可塑性重合体からなる、前記第 17 項に記載の方法。

【請求項 19】積層力が、熱および圧力の下で、第二重合体層にかみ合い且つ積層操作中軟化する重合体材料からなるクッション用ウェブを使用して適用される、前記第 17 項又は第 18 項のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】クッション用ウェブの重合体材料が、積層温度で、第二重合体層の損失弾性率より低い損失弾性率を有する、前記第 19 項に記載の方法。

【請求項 21】微小球が、第一重合体層の面積の 75% より

り少ない部分を覆う量で、第一重合体層の中に埋められる、前記第17項～第20項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】第一重合体層の中に埋められる微小球の直径が、それら微小球の平均直径の50%に等しいかまたはそれ以上の直径範囲で変化している、前記第17項～第21項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】第一及び第二の重合体層の少なくとも一方が押し出しで形成される、前記第17項～第22項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項24】微小球で覆われた第一層と、第二層との積層によって製造された集成体の逆行反射が、積層工程のラインで測定され；そして、測定された逆行反射の値が、第二層の形成時厚さ又は積層工程の条件又はその両方を調節するために、使用される、前記第17項～第23項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】第二層が押し出しで形成され、その押し出し装置から直接に、微小球で覆われた第一層に第二層を積層させる所へ送り込まれる、前記第17項～第24項のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、積層法を含む新しい製造方法によつて作られた、優れた角度性を含む優れた性質を示す新規なレンズ埋込み逆行反射性シートを与える。

最も広く用いられている形の逆行反射性シートは、最初米国特許第2,407,680号に教示されている「包まれたレンズ」又は「埋められたレンズ」形のものである。そのようなシートには透明な重合体シート、シート内に埋められた微小球の単層及び重合体シートの裏面に横たわる鏡面状反射性層を含む。そのようなシートからの最大の反射を達成するために、微小球と鏡面状反射性層との間の距離は、光線が微小球によつて焦点を結ぶ大体の位置に反射性層を置くように精密に制御しなければならない。そのような制御された間隔を与える従来の方法は、鏡面状反射性層を適用する前に隔置された層として知られている重合体層で微小球を被覆することである。

この従来の被覆層に関する問題は、被覆された層が一般に個々の微小球のすぐ後にある小さな面積中でのみ最適の厚さになつていゝることである。被覆された材料は微小球の間の領域中に流れる傾向をもち、それらの領域に大きくなつた厚さを与え、微小球の焦点から鏡面状反射性層を離すことになる。シートに対し直角又は直角からわずかにずれた入射光は、個々の微小球の後に最適に離れた小さな領域上に焦点を結ぶので明るく反射される。しかし実質的に直角からずれた角度でシートに当る光は鏡面状反射性層の前の点に焦点を結び、これらの角度での逆行反射が減ずる。

従来の「埋められたレンズ」型逆行反射性シートのこの限定された「角度性 (angularity)」の欠点が認められていたにもかかわらず、市販の埋められたレンズ型シートの角度性には著しい改良には何年も得られていなか

つた。シートは約30°～45°の半輝度角度 (half-brig htness angles) (シートへの入射光が、シートに対し直角な光が反射した時の明るさの半分の明るさで反射される角度) をもち続ける。そのような角度性は多くの目的に対し適切であるが、トラック或はその他の乗物の横の記号のような極めて重要な用途に対しては適していない。運転者はトラックの横の記号を、トラックに対し直角方向以外の位置から、存在する埋め込みレンズ型反射性シートが反射できる角度をはるかに超えた大きな入者角で見ることが屢々ある。

米国特許第4,367,920号は、改良された角度性をもつ逆行反射性シート生成物及び、そのようなシートの製造方法で、重合体層中に微小球の単層を、それら微小球の平均直径の半分より少ない所迄埋め、第一層の微小球で覆われた表面に予かじめ形成されたスペース (spcing) フィルムを積層することを含むシートの製造方法を教示している。

本発明は米国特許第4,367,920号の教示に、著しく増大した角度性の状態へ逆行反射性シートを更に進めることを加えたものである。要約すると、基本的製造方法は第一透明重合体層を、好ましくは押し出しによつて予かじめ形成し、微小球の単一層をそれら微小球の平均直径の半より少ない深さ迄熱及び圧力で埋め込み、第二透明重合体層を、好ましくは押し出しによつて予かじめ形成し、第二層を第一層の微小球で覆われた表面に第二層を積層し、前記第二層が微小球の前記第一層から突出した部分の曲面に従い、微小球間の間隙に接触するようにし、そして前記第二層の露出された成形表面を鏡面状反射性層で被覆することからなる。

好ましくは本発明によると、微小球は第一層中に、微小球の埋め込まれていない部分の一番端が実質的に並んで残る深さ迄埋める。微小球は単位面積当たりの数が、他のやり方で得られる数より少ない数で適用され、それら微小球は過去に最適と一般に考えられているより広い範囲の径で用いられ、全て角度性について一層の改良が得られる。亦、積層は、第二重合体層にかみ合う重合体材料で、積層工程中第二重合体層より軟らかいか又は低い粘度条件迄軟化する重合体材料からなるクツシヨン用ウェブを用いることにより達成されるのが好ましい。

記載したやり方で製造したシートは角度性を、埋め込みレンズ型逆行反射性シートで達成される前は決してもつていなかったことが見出されている。例えば、本発明のシートに対する半輝度角度はシートの少なくとも1つの軸について一般に50°以上で、好ましくは60°以上である。之に対し従来の半輝度角度は上述の如く約30°～45°である。亦、その新規なシートは、90°に近い非常に大きな入射角迄反射できるのに対し、従来の埋め込みレンズ型シートは約65°より大きな入射角での反射は仮えあつたにせよ極めて少ない。

特別な機構或は理論に束縛されたくはないが、新規な

10

20

30

40

50

シートの優れた角度性は、そのようなシートのスペース層が微小球の後面の大部分の周りに実質的に一定の厚さで一致している事実になくとも一部起因させることができると考えられている。第一層中微小球は浅く埋め込まれているため、微小球の間に大きな満されていない間隔があり、それはスペース層を微小球に積層する間にそのスペース層の過剰部分を取り込み、それによつてスペース層の材料の蓄積が避けられる。もしそうでないと、微小球の後面の部分上のスペース層が厚くなるであろう。亦、微小球の後面が一線に並ぶことにより、スペース層を微小球の大きさには無関係に個々の微小球に対し一層均一に適用することができる。微小球の単位面積当たりの密度についての制御により、積層操作中軟化可能なクツシヨン用ウェブを使用した場合のようにスペース層の一致が促進される。

米国特許第4, 367, 920号の研究者以外の以前の研究者は、埋め込みレンズ型逆行反射性シートに、予じめ形成されたスペースフィルムを用いていた。しかし米国特許第3, 795, 435号で教示されている一つの方法では、予かじめ形成されたスペースフィルムは接着剤層をもち、そこへガラスビーズ即ち微小球を最初に埋め、そして支持し、微小球の周りにフィルムを一致させている間に、接着剤が微小球の間に押し込まれる。その接着剤は微小球の間の空間を占め、その結果その特許の付図に描かれているように、微小球はそれらの直径の60%を超えるところまで接着剤層中に埋められ、そして上層が加えられる(米国特許第3, 795, 435号の第6図の層12, 14及び15)。微小球の径の約40%より少ない部分がスペースフィルムを周りに一致させるために残されている。この結果は、スペースフィルムを適用するのに微小球間の間隔が不適切であり、シートが本発明のシートによつて示される高度の角度性を示すことはできない。

更に、その特許の付図はこの事実を示してはいないが、ガラスビーズ或は微小球を最初に埋め込んだスペースフィルム上の接着剤を微小球の周りにスペースフィルムを変形させる間に、微小球の後から完全に変位させることは困難であることは分るであろう。接着剤が変移しない程度迄、微小球間の間隙とスペースフィルムに被覆された鏡面状反射性層は不当に大きくなるであろうし、鏡面状反射性層は一層大きな入射角でシートに当る光に対して微小球の焦点に完全には並ばないであろう。

上記特許は亦、第8欄8~24行に、予かじめ形成された被覆箔を使用することも意図している。ガラスビーズは被覆箔上に最初位置させ、然る後予かじめ形成されたスペース用フィルムに「適当な厚さの接着剤」を被覆し、ガラスビーズの周りに変形させる。その特許に述べられているように、スペースフィルムの変形の程度は「接着剤層の厚さ及びローラ等の圧力に大きく依存する」が、付図に描かれている構造とは異なつた構造が得られるであろうという示唆はなされていない。

予かじめ形成したスペースフィルムを逆行反射性シートを積層するための更に付加的な提案が米国特許第4, 023, 889号、第4, 104, 102号及び第4, 226, 658号に記載されている。これらの提案の全てにおいて、微小球は先ず部分的に二層上部フィルムに埋め込み(米国特許第4, 023, 889号に記載された仕方)、然る後スペースフィルムを突出する微小球上に積層する。米国特許第4, 023, 889号の第9図に示されているように、微小球は上部フィルムにそれらの平均径の50%を超える深さ迄深く埋め込まれており、米国特許第4, 023, 889号の第9図に証明されているように、微小球の間にはほとんど侵入しない結果を与える。侵入は、スペースフィルムが積層される前に金属化され、それを硬くする事実によつても制約される。米国特許第4, 226, 658号には、スペースフィルムは紙キヤリアー上に乗せられており、そのことがスペースフィルムが変形できる程度を制限する。亦、微小球は上部フィルムの二つの層の底面を通つて押しつけられ、上の層と接触し、それによつて、本発明の好ましいシートの如く微小球の後面が一系列に並ぶのではなく、前面が一系列に並ぶ結果をもたらす。

本発明を付図に関連した次の例によつて更に記述する。

実施例 1

エチレンとメタクリル酸とのイオンのに架橋された共重合体で、0.6の熔融指数(melt index)をもち、紫外線に対して安定化された共重合体〔サーリン(Surlin) 1706 UV03(デュボン社製)]を薄いスロットを通して50 μ m(2ミル)厚のポリエチレンテレフタレート(PE T)キヤリアーフィルム上に標準フィルム押し出し条件を用いて押し出した。押し出し機、スロット幅及びPETキヤリヤーフィルム(デュボン社製)の速度は50 μ m(2ミル)の押し出された層の厚さが得られるように調節した。

微小球を第1図に示したような装置を用いて記載の複合フィルムの押し出された層中に埋めた。複合フィルムは第1図の10として示してあり、複合フィルムの押し出された層は10aとして、PETキヤリヤーフィルムは10bとして示されている。複合体フィルム10は240°Fに加熱されたローラー11を回つて引かれ、PET層10bはその加熱されたローラーに相対し、押し出された層10aはそのローラーから遠い側にある。平均直径56 μ m、約20 μ mの粒径範囲及び2.26の屈折率をもつガラス微小球の入った皿12が、それら微小球が加熱されたローラー11の周りに充填された床を形成するように配置されている。複合フィルムがローラーを周つて通過する時、押し出された層10aはわずかに粘着性になり、微小球の単層がその層に付着するようになる。ローラーを離れた後、複合体フィルムは振動機13によつてわずかに振動させ、過剰の微小球を除去し次いで320°Fに加熱された第二ローラーへ続いて送る。

フィルムの微小球で被覆された側はローラー14に相対

して移動していき、ローラーの周りを約18インチ移動した後、フィルムは220° Fに加熱されたシリコーンゴムニツプロローラー15に入る。加熱されたローラー14とニツプロローラー15の出口では、微小球はそれらの径の約20~40%迄、押し出された層10a中へ押し込まれているのが判った。微小球の埋められていない表面は、実質的に共通の平面内に配列していた。このような微小球で覆われたフィルム10は冷却用ローラー17の周りを通つてからローラー18に巻き上げ、然る後更に処理するために保存した。(別法としてその処理を、第1図に示した装置と継続して行うことができる)

クツシオン用ウェブをポリエステル樹脂からつくつた。〔その樹脂はグツドイヤー・ケミカル・カンパニーから入手されたビテル (Vitel) PE307樹脂で、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、セバシン酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の反応生物であると考えられた〕。この樹脂をメチルエチルケトンとトルオール

の50/50混合物中に溶解し、固形物40重量%の溶液を調製し、50 μ m (2ミル) 厚のPETフィルム上にその溶液を被覆し、その被覆した溶液を完全に乾燥した。乾燥被覆は25 μ m (1ミル) 厚であつた。更に溶媒の使用を避けるため、溶媒被覆の代りに押し出すこともできる。

次にこのクツシオン用ウェブを、最終的逆行反射性シートでスペース用層又はフィルムとして働かせるのに用いられる層を押し出して被覆した。その層はエチレンとメタクリル酸とのイオンのに架橋された熔融指数14の別の共重合体から形成し、クツシオン用ウェブ上に被覆されたポリエステル樹脂の乾燥表面上にスロットを通して押し出した。押し出し条件は約20 μ m (0.75ミル) 厚の押し出し層を生ずるように調製した。

押し出したスペース層をもつクツシオン用ウェブを次に第2図に示したような装置を用いて前につくつた微小球で被覆したフィルム10上に積層した。微小球で被覆したフィルム10と、スペース層を被覆したクツシオン用ウェブ19〔PETフィルム19a、被覆したポリエステル樹脂19b及びイオン性共重合体のスペース層19cからなる〕をニツプロローラー20と加熱されたローラー21との間で一緒にプレスした。ローラー21は280° Fに加熱し、その温度で層10a中のイオンのに架橋された共重合体は、層19c中のイオンのに架橋された共重合体より大きな熔融粘度を有し、後者は層19b中のポリエステル樹脂より大きな熔融粘度を有する。これらの熔融粘度の相違は、加熱されたローラーとニツプロローラーとの間に圧力を適用する間、複合体内に次の変化を起すことになる。微小球は高粘度共重合体の層10a中にそれらの最初の水準で留まり、低熔融粘度共重合体のスペース用層19cは軟化し、層10aから突出した微小球の部分の周りで軟化してそれに押しつけられ、微小球の曲面に従うように順応する。ポリエステル樹脂層19cは変形し、層19cの上記順応を可能にするように流動する。

微小球で被覆されたフィルム10とスペース用層で被覆されたクツシオン用ウェブ19は、加熱されたローラー20とニツプロローラー21を通過すると、複合体22として結合され、その複合体を次に冷却用ローラー23の周りを通すことにより冷却した。そこでクツシオン用ウェブ〔層19aと19b〕を剥ぎ取り、ローラー24に巻く。ポリエステルキャリアーフィルム10bと、積層された層10a、19cと、両層間に埋め込まれた微小球からなる残つた生成物25を、次に図示の如く貯蔵用ローラー26に巻く、別法としてフィルムは逆行反射性シートを完成する場所へ直接移動させてもよい。

続いて生成物25を貯蔵用ローラーからほどきアルミニウムを層19cの上記順応した表面上に蒸着させ、鏡面状反射性層を形成する。次にポリエステルキャリアーフィルム10bを取り除き、シリコーンを被覆した剥離裏打上にアクリル系感圧接着層を蒸着被覆した表面へ積層し、第3図に実線で示したような完成した逆行反射性シートを形成する。この完成した生成物は上部フィルムとして働く高熔融粘度共重合体の層10a、ガラス微小球27、スペースフィルム或は層として働く低熔融粘度共重合体の順応層19c、感圧接着剤の層29及び剥離裏打30からなる。

次に完成したシートの逆行反射度を米国防衛公告 (U. S. Defensive Publication) T987, 003に記載されているような逆行光度系を用いて測定した。この道具は1インチ径の丸い光をシート試料上に投影し、選択された発散角に戻る光を測定する。4°の小さな入射角(シート面からの反射を除くため0°の代り)及び0.2°の発散角で、完成シートの逆行反射度は100カンデラ/ルーメンあることが分つた。逆行光度計を次に同じ光ビームを試料上に投影し続けながら直角方向から傾斜した方向へ振つた。シートが半分の輝度(50カンデラ/ルーメン)になる角度は、ダウンウェブ(downweb)で測定した時52°でクロスウェブ(crossweb)で測定した時65°であることが分つた。亦、この例のシートのいくつかの試料は、クラスウェブ方向に85°で目で見て反射性を依然として示していた。

前のパラグラフで述べた逆行反射度の測定によつて表わされた優れた角度性は、従来の市販の逆行反射性シートでは半輝度感度が約30°~45°で、約65°の入射角で本質的に非反射性になることによつて示される角度性とは明確な相違を示している。第3図及び第4図は、角度性について測定された優秀さを少なくとも或る程度説明してくれるものと考えられる根拠を例示している。第3図に示されているように、大きな入射角 α でシートに入射した光線31は、微小球27及びスペース層19cを通つて伝わり、鏡面状反射性層28に当る。その層は微小球の間では深く侵入して微小球(その後にその層が配置されている)の形によく順応している。光線31は鏡面状反射性層28によつて反射され、光源の方へ戻る。これに対し従

来の逆行反射性シートでは、第 4 図に示されているように、スペース層 32 は微小球の周りに完全には順応していないため、鏡面状反射性層は、本発明のシートの場合の如く、微小球の周りに同心円状には順応していない。その結果、入射角 α で従来のシートに当たった光線 33 は鏡面状反射性層によつて光源の方へ戻るようには反射されず、その代りシート内亦はシートの外の或る点へ散乱される。

角度性の測定は、シート上で測定されるか又は反射光が白く、あまり青や黄色味を帯びないシート上の点で行われるべきであることに注意する。逆行反射性シートからの反射は、スペース層が最適な厚さより厚いか薄いと、悪影響を受けるか又は有利な影響を受け、それは反射光に青色又は黄色の色調が加わることによつて示される。最も正確な結果は反射光が白色の時に得られる。

実施例 2

実施例 1 をくり返した。但し a) 微小球が部分的に埋められた層 10a の高熔融粘度イオン性共重合体を、17.2 の熔融指数をもつ熱可塑性脂肪族ポリウレタン樹脂 (K. J. クイン (Quinn) によつて供給されている「Q-サン (thane)」PN03-93E) で置き換え、b) 第 1 図のローラー 14 を 250° F に加熱し、c) クツシヨン用ウェブを、ポリエチレンが約 10 の熔融指数をもち、ポリエチレン被覆が約 1 ミルの厚さをもっているポリエチレン被覆紙からなる市販のウェブであり、d) スペース層 19c の低粘度イオン性共重合体を、2.6 の熔融指数をもつ熱可塑性脂肪族ポリウレタン樹脂 [J. K. クインによつて供給されている「Q-サン」P342-9L] によつて置き換え、そして e) 微小球被覆ウェブ 10 とスペース層被覆クツシヨン用ウェブ 19 とを積層するのに用いた第 2 図の加熱ローラー 21 を 320° F に加熱した (熔融指数は ASTM D1238 の方法を用いポリエチレンに対し条件 e) を用い、ポリウレタン樹脂に対し 175°C 及び 5000g の荷重を用いた)。

完成した反射性シートの逆行反射度は入射角 5° の入射光について約 110 カンデラ/ルーメンであり、そのシートはタウンウェブ 47° 及びクロスウェブ 55° の半輝度角度を示した。

この実施例のシートは逆反射性シートのための新規な延伸可能性 (stretchability) を示した。例えば延伸間に 10 秒の緩和を与えながら最初の大きさの 125% 迄 10 回延伸し、延伸完了後 5 分で反射輝度にそつて測定すると、シートはその最初の反射輝度の 71% を維持していた。

実施例 3

実施例 1 をくり返した。但し複合体フィルム 10 を、UV 安定化 1 ミル厚 PET フィルム (米国特許第 3,188,266 号に記載してあるやり方で下塗りした、米国特許第 3,580,927 号に記載されているような安定化剤を用いた) と、熔融指数 5 のエチレン・メタクリル酸のイオンのに架橋した共重合体 (サーリン 1652SR) の 1 ミル厚層からなる複

合体フィルムで置き換えた。微小球を共重合体フィルム中に部分的に埋め、全二層複合体フィルムを、PET フィルムを剥ぎとるのではなく、仕上つた完成反射性シートに含ませた。第 1 図のローラー 14 を 280° F に加熱した。完全な反射性シートは上述のやり方で測定して -4° の入射角で約 90 カンデラ/ルーメンの反射性をもち、タウンウェブ 55° 及びクロスウェブ 65° の半輝度角度をもつていた。

実施例 4

実施例 1 をくり返した。但しクツシヨン用ウェブを用いず、微小球を被覆した層に対するスペース層の積層は、真空形成法によつて達成した。低熔融粘度イオン性共重合体 (サーリン 1702) をスペース層に用いたが、その共重合体はクツシヨン用ウェブ上ではなく、5 μ m (2 ミル) 厚 PET フィルム上に被覆した。実施例 1 に記載した微小球被覆フィルム 10 を真空板上に、微小球面がその真空板から遠い側になるようにして置いた。PET キヤリアーフィルムを低熔融粘度イオン性共重合体から剥し、後者を自由なフィルムとして残し、それを微小球被覆フィルム上に置いた。その自由な共重合体フィルムは微小球被覆フィルム 10 より長さ及び幅が大きく、真空板と微小球被覆フィルム全体を覆うように配置した。真空に引き、それによつて自由な共重合体フィルムを真空板の方へ下に且つ微小球に対し引いた。複合体を加熱銃によつて加熱し、自由な共重合体フィルムを軟化し、その真空によつて微小球の突出部分の周りに密接にフィルムを成形するのを完了し、フィルムの微小球への結合及び微小球間のフィルム 10 の部分への結合を達成した。

上記諸例で例示した如く、本発明の逆反射性シート中の上部フィルム及びスペースフィルムを、種々の重合体材料から形成することができる。一般に、これらの重合体材料は、部分的無定形又は半結晶質熱可塑性重合体の熱軟化によつて典型的に示されているように、軟化段階を有し、その段階中に微小球をフィルム中に埋めることができ、フィルムと一緒に積層できる。重合体の無定形特性は、温度が融点を通つて上昇する間に熔融粘度の大きな変化と鋭い融点をもつのではなく、それらはむしろ広い温度範囲に亘つて熔融するか又は軟化し、温度が熔融範囲を通つて上昇する時、熔融粘度が緩やか又は徐々に変化するだけであることによつて示される。

この特性は、代表的重合体材料の損失弾性率が温度に対してプロットしてある第 6 図に例示されている。損失弾性率はレオメトリックス・メカニカル・スペクトロメーター (Rheometrics Mechanical Spectrometer) で測定され、約 2mm 厚の材料の 25mm 径の円板状試料を、一方の側のトルクトランスデューサー (torque transducer) と他方の側の回転駆動又は振動機構との間に取りつける。次にその試料を温度を上昇させながら 10 ヘルツの振動数で 1~2% の初期歪みにかける。駆動機構によつて位相外にあるトルク・トランスデューサーによつて測

定された回転の大きさが試験すべき材料の粘度の測定値になり、グラフの縦座標上にダイン/cm²の単位で記録されている。第6図の曲線A及びBは夫々実施例1（即ちサーリン1706）と実施例2（即ちQ-サンPN03-93E）で10aの材料について測定された損失弾性率を示している。曲線C、D及びEは、エチレンビニルアセテート、酢酸セルロース及びポリエチレンテレフタレートについて測定された損失弾性率を示している。

本発明を実施して最良の結果は、曲線A及びBに示したような性質を有する材料で得られている。この場合その材料の軟化範囲に50° 或は75℃以上の如き比較的長い温度間隔に亘つて粘度にゆるやかな変化或は平坦な所がある。例えば曲線A及びBの材料は、約10⁶ ダイン/cm²の損失弾性率に達した後、そのような温度間隔で続いて加熱すると、それによつて起される損失弾性率の変化は1桁より小さい（less-than-order-of-magnitude）。そのような広い軟化範囲及び熔融粘度の緩やかな変化或は徐々の変化は加工を容易にし、上部フィルムに希望の深さに微小球を制御して導入するのを可能にする。軟化範囲が広いため、微小球をフィルム中に押し入れるのにいくらかの圧力が必要である。それにより微小球の埋められていない端が共通の水準即ち微小球にかみ合つて圧力を及ぼす加圧ローラーの如き工具の表面の所で一線に並ぶ傾向を示す。広い軟化範囲によつて、微小球の突出した端即ち埋められていない端の上に実質的に一定な厚さにスペースフィルムを制御して成形することもできるようになる。

クツシヨン用ウェブの重合体材料は、積層操作中第二重合体層より低い粘度へ軟化すべきであり、即ち一層低い損失弾性率をもつべきである。例えば実施例1のクツシヨン用ウェブに用いられているポリエステル樹脂は、約140℃（280° F）の積層温度で約6×10⁵ ダイン/cm²の損失弾性率を示すのに対し、実施例2のクツシヨン用ウェブに用いられているようなポリエチレンは、約160℃（320° F）の積層温度で2.6×10⁵ ダイン/cm²の損失弾性率を示す。

本発明の完全なシートでは、重合体フィルムは、予想される使用条件で生成物に必要な形状安定性を維持するためには、約100℃（200° F）より低い温度で認め得る程軟化すべきではない。しかし本発明のシートの製造でポリエステルキヤリヤウェブを使用した時、重合体材料は約200℃（400° F）より低い温度で軟化すべきであり、その時ポリエステルはその形状安定性を失う。

上部フィルム又は層とスペースフィルム又は層とは互に相溶性をもつべきであり、一緒に且つ（又は）微小球に対し、良好な結合を形成するように使用される。必要な結合接着は、材料のフィルムと一緒に積層するか或は微小球が作られている材料の板へ積層することにより試験することができる。成分間の接着は材料の抗張力よりも大きいのが好ましい。

亦、スペースフィルムの材料は蒸着法で金属で被覆できるのが好ましい。例えば重合体は、円滑な付着金属膜を形成するように、金属の付着を阻害する速度で真空中で分子を放出すべきではない。

アクリル系重合体、脂肪族ウレタン及びポリエステルが、それらの戸外での安定性の故に特に有用な重合体材料である。更に紫外線吸収剤、酸化防止剤及びフィルム内での化学的ラジカルを消失させるか又はその作用を阻止する材料の如き耐候安定化剤が重合体フィルムに含まれる。イオノマー（即ち実施例で用いた共重合体、特にエチレンとアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体の如きイオンの架橋した重合体）、ビニル重合体、弗化重合体、ポリエチレン、酢酸セルロースブチレート、ポリカーボネート及びポリアリーレートは、本発明のシートに用いることのできる重合体の他の例である。或る用途では特定の重合体の欠点を、多層フィルムを用いることによつて解決できる。例えば短い温度間隔でしか軟化しない重合体も、加圧で微小球が埋められる層としては依然として有用である。なぜなら微小球は軟化可能な層がついている支持フィルムの水準迄だけ沈むからである。

フィルムをシート生成物に積層し、微小球に順応させた後、鏡面状反射性層をスペースフィルム又は層を適用するのが好ましい。鏡面状反射性層は、積層工程前にスペースフィルムに適用することができるが、その場合には、積層及び順応工程中亀裂を生じ易く、それにより反射輝度が減ずる。亦、鏡面状反射性層はいくらか堅く、微小球に対するスペースフィルムの順応性を減ずることがあり、滑らかに順応するよりはむしろしわをよらせることがある。

前述したもの他に、本発明のシートには種々の他の層を含ませることができる。例えば一枚以上の層を上部フィルムに加えて、耐候性を改良してもよく（例えばアクリル系層を使用することにより）、或は硬度を増大してもよく（例えばエポキシ末端シラン層を使用することにより）、或は清浄化性を改良（ポリテトラフルオロエチレン層を使用することにより）してもよい。

接着剤又は他の層は一般にシートを完成するために鏡面反射性層上に適用される。そのような層は鏡面反射性層を保護し、通常シート基材に接着させるような機能的目的が役立つ。アクリレートを基にした接着剤或は熱又は溶剤により活性化される接着剤の如き従来の感圧性接着剤が典型的に用いられ、従来の方法、例えばキヤリヤウェブ或いは剥離裏打ち上に予かじめ形成した接着剤層を、鏡面状反射性層に積層することにより適用してもよい。

微小球の屈折率及び平均直径及び上部層及びスペース層の材料の屈折率により、スペースフィルムの厚さが指定される。屈折率は一般に2.0～2.5、典型的には約2.2～2.3の範囲にあり、その場合には微小球の背後のスペ

ースフィルムの厚さは平均微小球直径の約1/4であるべきである。微小球は平均直径が少なくとも40~120 μ mの範囲にあるが、約50~90 μ mの平均直径をもつのが好ましい。微小球は、重合体への微小球の結合を改良するため、例えばアミノシランの如き接着促進剤で処理することができる。

微小球は統計的に言つて粒径が変化するが、それは価値のあることである。なぜならそれによつて完成シート中でスペースフィルム又は層が示さなければならない厚さに一層大きな融通性が可能になるからである。微小球径が広い範囲内即ち微小球の平均直径の約50%に等しいかまたはそれ以上の直径範囲で変化している或る微小球は、押し出し或は積層中の不正確さのため目的とする厚さからスペースフィルムが仮え変つても、スペースフィルムに対し適切な粒径関係になつていであろう。微小粒径が広く変化することは、微小球の上部層から突出した一番端が一線に並ぶのに特に助けになる。なぜならその時フィルムは、小さくても大きくてもビーズの全ての粒径に一層容易に接触し、これらの粒径全ての周りに一層容易にプレスできるからである。

第7図は得られる結果のいくらかを例示している。曲線Aは、実施例1に記載の方法及び材料によつて作られた本発明のシートについて、ダウノウェブ方向に測定した光の入射角に対して、入射光の1ルーメン当りの逆行反射輝度(カンデラ)をプロットしたものである。曲線Bは、もつと広い粒度分布の微小球、即ち径が平均73 μ mで、直径が約40 μ mの範囲(即ち53~95 μ mの直径)で変化する微小球を用いて作った同様なシートについてのクロスウエブで測定した結果を示す。曲線Cは曲線Bについて述べたシートのダウノウェブでの結果を示す。そして曲線Dは、代表的な市販埋込みレンズ型逆行反射性シートについてのダウノウェブ又はクロスウエブ方向で得られた結果を示す。

今迄、本発明の生成物で最良の角度性は、微小球が最大密度よりは低い密度、例えば微小球が埋められる重合体層の面積の約75%より少ない部分、好ましくはその面積の約65%以下を覆うように存在する時に達成されている。そのような最大より低い密度及び、それによる微小球間の一層大きな間隙により、スペースフィルム或は層が微小球間に一層深くプレスされ、微小球の表面の一層大きな部分に、実質的に均一な厚さで順応する。しかし、一層大きな密度で微小球を使用することにより、一層大きな逆行反射性輝度が得られる。

本発明の好ましい実施法として、微小球で覆われたフィルムとスペースフィルムとの積層は、イン・ライン(in line)、即ち連続的方法の一部として行われる。

微小球を有するスペースフィルムの押し出し、及びフィルムに微小球を埋める操作もその方法の一部にすることができる。そのような連続的方法を遂行するための装置は、第5図に概略的に描かれている。この装置ではフィ

ルム34aを押し出し機35によつてキヤリヤーフィルム34b上へ押し出す。微小球36を得られた複合体フィルム34に、加熱ローラー37、微小球支持皿38、振動機39、加熱・ニツプロローラー40、41及び冷却ローラー42を用いて、上記実施例1に記載したのと同じやり方で埋め込む。スペース層又はフィルム43は、ニツプロローラー46及び47を用いて実施例1に記載した一般的やり方でクッション用ウエブ44上に押し出す。そしてスペースフィルムを、加熱されたローラー48、ニツプロローラー47及び冷却用ローラー49を用いて微小球を有するフィルム34へ積層する。クッション用ウエブを剥ぎ取り、ローラー50に巻く。

押し出し及び積層のための一つの連続的方法を用いることにより、方法及び費用を改良する独特の機会が得られる。この改良は次のようにして達成される。微小球で被覆されたフィルムとスペースフィルムとを積層した後、ウエブ生成物の逆行反射度を測定或は見ることににより、例えば積層された生成物に光を当て、一般に約5°の入射角で逆行反射度を測定する。反射度が標準より低い程度により、その方法での諸操作を、例えば押し出されたスペースフィルムの厚さを、標準水準迄反射度が上昇する迄変えることにより、直接変えることができる。その結果、標準より低い反射度をもつて作られた反射性シートの量を最も少なくすることができる。本発明のシートに組み込んだフィルムは、例えば透明顔料又は染料を含有させることにより着色していてもよく、それによつてシートに希望の色が与えられる。亦、フィルムの一つ以上に像を印刷してもよい。像を、シート内に埋め込んだ表面上に印刷すると、それらの像はシート内に埋められるようになり、それによつて耐久性が改良される。像が埋められる場所及び像中の線の大きさにより、特別な反射性効果を得ることができる。例えばスペースフィルム上に印刷した像は、逆行反射で見えている間だけ見えるようになる。特に細い線で形成されているとそうである(例えば米国特許第3,154,872号に教示されているように)。

【図面の簡単な説明】

第1図、第2図及び第5図は本発明のシートを製造するための装置の概略図である。

第1A図、第2A図及び第2B図は夫々第1図及び第2図に示した装置で処理されるシートの拡大断面図である。

第3図は本発明の代表的シートの断面図である。

第4図は従来の代表的逆行反射性シートを通る断面図である。

第6図は本発明の逆行反射性シートを得るのに有用な性質を示す種々の重合体材料についての損失弾性率(ダイン/cm²)対温度(°C)の一組のグラフである。

第7図は本発明の例としてのシート及び代表的従来法のシートについての、逆行反射の輝度(カンデラ/入射光1ルーメン)対光の入射角の関係を示す一組のグラフである。

10

20

30

40

50

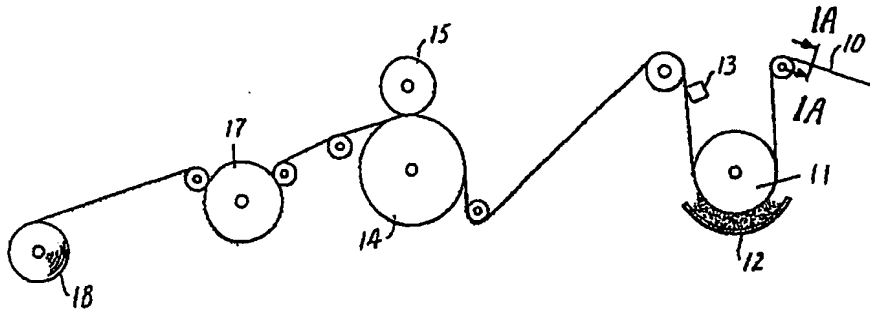
17

18

10……複合フィルム、10a……押し出し層、
10b……キャリアフィルム、

12……微小球の入った皿。

【第1図】



【第1A図】



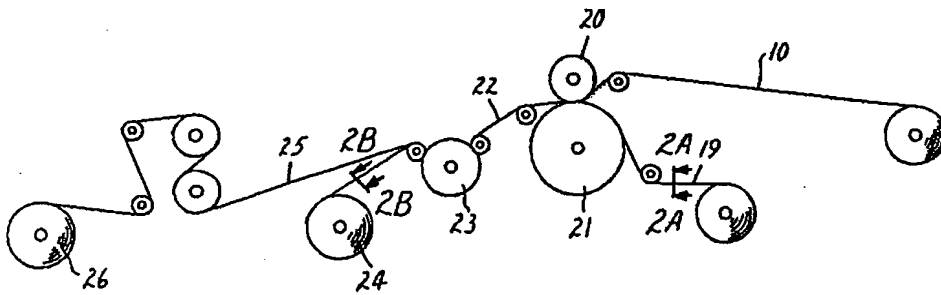
【第2A図】



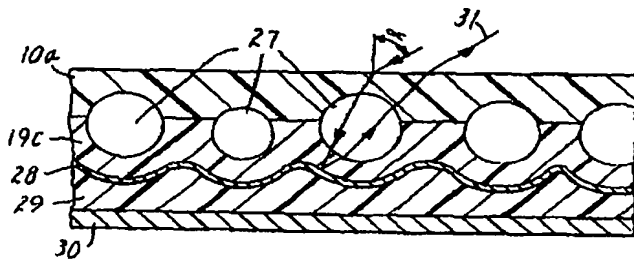
【第2B図】



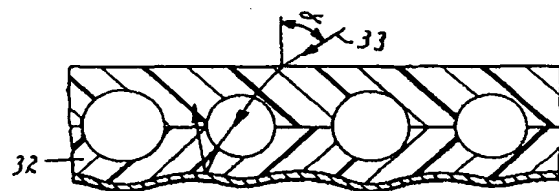
【第2図】



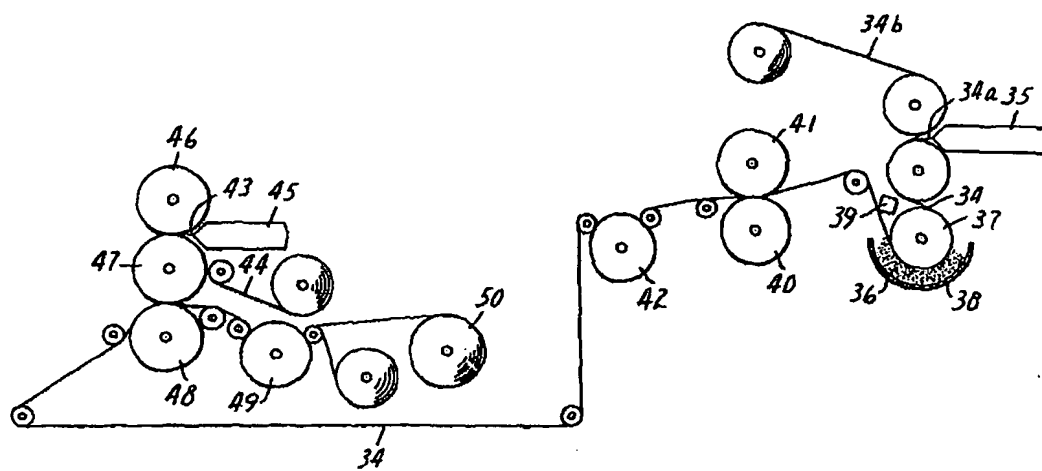
【第3図】



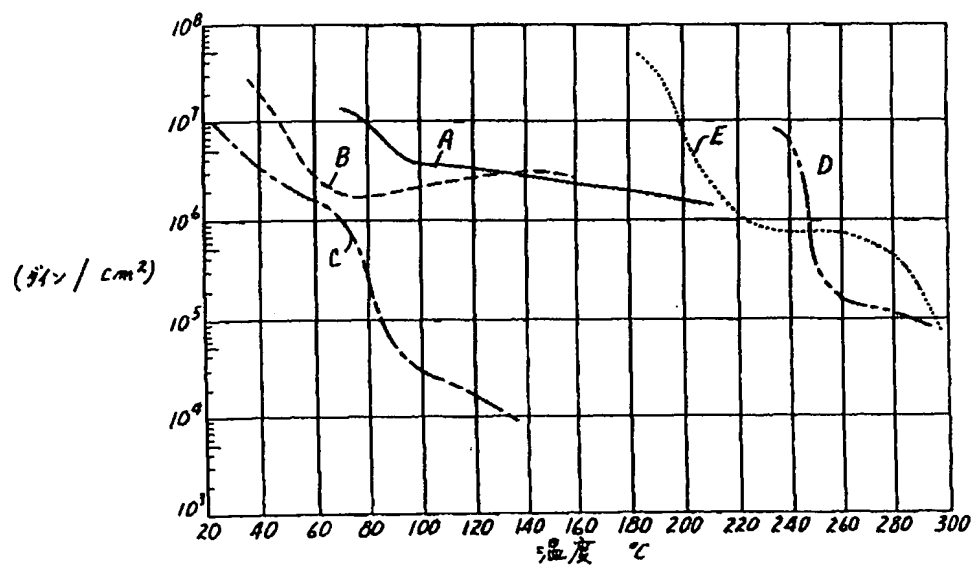
【第4図】



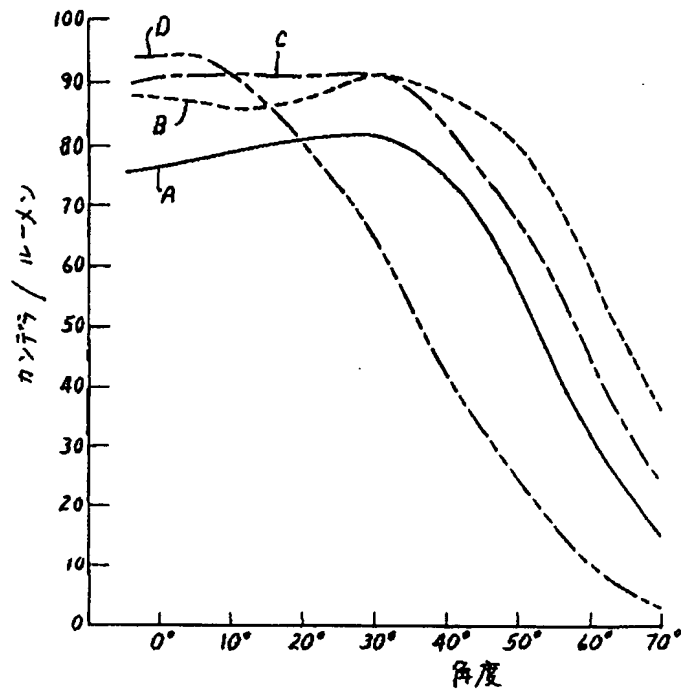
【第 5 図】



【第 6 図】



【第 7 図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭50-81794 (J P, A)
特開 昭48-72290 (J P, A)
特公 昭50-279 (J P, B 1)
米国特許4367920 (U S, A)
米国特許3795435 (U S, A)